

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-322872**(43)Date of publication of application : **20.11.2001**

(51)Int.Cl.

C04B 35/52**B01J 20/20****B01J 20/28****B01J 20/30**(21)Application number : **2000-314138**(71)Applicant : **TENNEX CORP**
mitsubishi chemicals corp(22)Date of filing : **13.10.2000**(72)Inventor : **UCHINO MASASHI**
YAMADA EIJI
TAKEDA YOSHITAKA
SUZUKI MITSUO
YAMASHITA HIROSHI
MATSUURA KAZUSHI

(30)Priority

Priority number : **11299944**
2000066762Priority date : **21.10.1999**
10.03.2000Priority country : **JP**
JP**(54) MOLDED ACTIVATED CARBON AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an activated carbon suitable for a canister having proper strength, high adsorption ability and desorption ability.**SOLUTION:** The molded activated carbon has ≥ 1 kg crushing strength measured by kiya method and ≥ 0.4 J/K.cc specific heat (at 25° C). The molded activated carbon is obtained by kneading 100 pts.wt. granular activated carbon, 10 to 100 pts.wt. of clay, 5 to 200 pts.wt. of solid heat storage material and 2 to 20 pts.wt. of boron compound and/or phosphorus compound, molding and calcining and the method for manufacturing the molded activated carbon is provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-322872
(P2001-322872A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 4 B 35/52		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 3 2
B 0 1 J 20/20			E 4 G 0 6 6
		20/28	Z
20/28		20/30	
20/30		C 0 4 B 35/52	B
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-314138(P2000-314138)
(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)
(31) 優先権主張番号 特願平11-299944
(32) 優先日 平成11年10月21日 (1999. 10. 21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-66762(P2000-66762)
(32) 優先日 平成12年3月10日 (2000. 3. 10)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000151209
株式会社テネックス
東京都豊島区南池袋3丁目13番5号
(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 内野 雅志
埼玉県川越市下赤坂591 株式会社テネックス内
(74) 代理人 100070600
弁理士 横倉 康男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成型活性炭及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 適度な強度と高い吸着能力と脱離能力を備えたキャニスター用に適した活性炭を提供する。

【解決手段】 木屑式圧壊強度が、1 k g 以上であり、比熱 (25℃) が0.4 J/K・cc 以上である成型活性炭、及び、粉粒状活性炭100重量部、粘土10～100重量部、個体蓄熱材5～200重量部及びホウ素化合物及び／又はリン化合物2～20重量部を混練、成型後、焼成して得られる成型活性炭、並びに成形活性炭の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 木屋式圧壊強度が 1 kg 以上であり、比熱（25℃）が 0.4 J/K・cc 以上である成型活性炭。

【請求項 2】 木屋式圧壊強度が、2.5 mm φ、長さ 4mm の成型活性炭におけるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の成型活性炭。

【請求項 3】 2.5 mm φ 成型活性炭において、木屋式圧壊強度が 1～15 kg である請求項 1 又は 2 に記載の成型活性炭。

【請求項 4】 比熱（25℃）が 0.4～0.8 J/K・cc である請求項 1～3 のいずれかに記載の成型活性炭。

【請求項 5】 平均粒径が 0.5～5 mm である請求項 1～4 のいずれかに記載の成型活性炭。

【請求項 6】 粉粒状活性炭 100 重量部に対して、
(i) 粘土 10～100 重量部、(ii) 個体蓄熱材 5～200 重量部、並びに、(iii) ホウ素化合物及び／又はリン化合物 2～20 重量部を配合し、混練、成型後、焼成してなる請求項 1～5 のいずれかに記載の成型活性炭。

【請求項 7】 個体蓄熱材の比熱が、粉粒状活性炭の比熱より高い請求項 6 に記載の成型活性炭。

【請求項 8】 個体蓄熱材が、金属粉及び／又は金属酸化物粉である請求項 6 に記載の成型活性炭。

【請求項 9】 金属粉が、アルミニウム粉及び／又はマグネシウム粉である請求項 8 に記載の成型活性炭。

【請求項 10】 金属酸化物粉が、アルミナ粉及び／又は酸化マグネシウム粉であることを特徴とする請求項 8 に記載の成型活性炭。

【請求項 11】 ホウ素化合物がホウ酸及び／又は B₂O₃ である請求項 6～10 のいずれかに記載の成型活性炭。

【請求項 12】 焼成温度が 500～900℃ である請求項 6～11 のいずれかに記載の成型活性炭。

【請求項 13】 成型後、焼成前に、転動処理を施すことを特徴とする請求項 6～12 のいずれかに記載の成型活性炭の製造方法。

【請求項 14】 粉粒状活性炭 100 重量部に対して、個体蓄熱材を 100～150 重量部用いる請求項 6～13 のいずれかに記載の成型活性炭。

【請求項 15】 蒸発燃料捕集装置用である請求項 1～14 のいずれかに記載の成型活性炭。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は成型活性炭及びその製造方法に関し、より詳細には、蒸発燃料捕集装置（いわゆるキャニスター）用の成型活性炭及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より蒸発燃料の大気放散防止のために活性炭を用いた蒸発燃料防止装置が公知であり、この装置は通常燃料タンク等の燃料系から発生する蒸発燃料

を活性炭に一旦吸着させ、エンジンを稼働する際に外気を活性炭に導入することにより吸着された蒸発燃料を脱着させエンジン内で燃焼させる仕組みとなっている。

【0003】 ここで蒸発燃料に対する活性炭の吸着能力は活性炭温度が低下するほど高くなり、脱着能力は活性炭温度が高くなるほど向上するが、蒸発燃料の吸着は発熱反応で、脱着は吸熱反応である。このため、活性炭への吸着が進行すればするほど、活性炭温度が上昇し、次第に活性炭の吸着能力が低下するという問題が発生する。さらに活性炭からの脱着も進行すればするほど、活性炭温度が低下し、活性炭の脱着能力が低下するという問題があった。

【0004】 これらを解決するために、例えば特開昭 55-149622 号公報記載の方法では活性炭充填室に放冷用のフィンを設けることにより、発生する熱を効率よく放出、吸収して活性炭の吸着時の昇温、又は脱着時の降温を防いだりして、吸脱着時の効率を高めようとしている。また、特開昭 64-36962 号公報記載の装置においては活性炭を製造する際に石炭粉と固体蓄熱材をバインダーと共に混練したのち、成型、粉碎、炭化、賦活することにより、活性炭より比熱の大きい固体蓄熱材を活性炭内部に分散、混入した捕集材を充填した蒸発燃料捕集装置を提案している。

【0005】 しかしながら、この場合、活性炭内部に固体蓄熱材を分散させていることから、成型活性炭において、十分に高められた比熱を発現させることが難しく、また、十分な成型体の機械的強度を得ることができず、吸着能力および脱離能力は依然として不十分であった。また、実用レベルでは容量ベースでの吸着能を高めるためには、高密度を高める処理が必要となるが、成型後に、賦活活性化処理する方法では高い吸着能を得ようとすると、機械的強度や密度が小さくなってしまい、高強度、高密度を維持しながら吸着能を向上させることが難しかった。賦活活性化後に有機系バインダーで成型する方法（特公昭 56-37164 号公報、特公昭 55-43402 号公報、特公昭 52-13517 号公報参照）や無機系バインダーで成型する方法（特公昭 45-12565 号公報、特公昭 63-242343 号公報参照）が検討されているが、吸着能力、脱離能力の点で未だ不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上の説明の通り適度な強度を有し、かつ、より吸着能力および脱離能力の高い活性炭が求められているのが現状であり、本発明は、このような特性を具備した活性炭を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、活性炭をより吸着能力と脱離能力が高く、かつ耐熱性、高強度化、高密度化することについて鋭意検討し、個体蓄熱材及び活性炭の相対的な粒度の比較的近いものを用いて、

れる。これらの中でも、リン酸が好ましい。ホウ素化合物やリン化合物は、成形活性炭を得る課程で、焼成処理において併用する粘度の結晶形態が変化する温度を低下する作用があり、より低温での焼成及び成形活性炭の強度を発現させることができ、母体活性炭の熱履歴による細孔収縮を抑え、吸着能／強度バランスの良い成形活性炭の製造に寄与しているものと考えられる。

【0012】本発明においては、粉粒状活性炭 100 重量部に対して、粘土 10～100 重量部、個体蓄熱材 5～200 重量部、ホウ素化合物及び／又はリン化合物 2～20 重量部を配合する。より好ましくは粉粒状活性炭 100 重量部に対して、それぞれ、粘土 40～80 重量部、個体蓄熱材 50～150 重量部、ホウ素化合物及び／又はリン化合物 5～10 重量部である。個体蓄熱材が 100～150 重量部であることが更に好ましい。例えば、重量比で、概ね、粉粒状活性炭：粘土：個体蓄熱材：ホウ素化合物＝10：6：10：1 となるように配合することが挙げられる。粘土が多すぎると成型炭吸着能が低下し、少なすぎると成形性・強度が低下する。また、個体蓄熱材が多すぎると成型性、成型炭強度が低下し、少なすぎると吸着・脱着の向上が小さい。更に、ホウ素化合物及び／又はリン化合物が多すぎると、吸着・脱着性能が低下し、少なすぎると成型炭強度が低下する。

【0013】本発明の成型活性炭は、粉粒状活性炭、粘土、個体蓄熱材金属粉、ならびにホウ素化合物及び／又はリン化合物を、水等の可塑剤を適宜加えて混練し、成形後、焼成することによって得ることができる。混練は、原料を、通常、常温で、ニーダー等の捏合機を用いて、混練物が可塑性を生じ、手で握れる状態となるまで混練すればよい。混練に用いる水の量としては、混練物が手で握れる程度になるような量であればよく、通常、粉粒状活性炭 100 重量部に対して、50～200 重量部、好ましくは 100～150 重量部である。次に、混練物を押出、プレス等適当な成型機によって円柱状または球状等の所望の形状に成型し、造粒炭を得る。好ましくは、押出造粒により造粒炭を製造し、必要に応じこの造粒炭を適当な破碎機を用いて破碎し、整粒後、所望の粒度範囲の造粒破碎炭としても良い。次に、これらの造粒炭又は造粒破碎炭を酸素を含まないガス雰囲気下で、通常、400～1000℃、好ましくは 500～900℃で焼成して、目的の成型活性炭とする。なお、焼成に先だって、造粒炭をタンブラー試験機などの転動装置で転動処理を施すことにより、造粒炭表面を滑らかにして、嵩密度を高めることができるので好ましい。転動処理は、通常、30～300rpm、好ましくは 50～100rpm 程度で、10分～10時間、好ましくは、30分～3時間程度行なわれる。また、焼成の前或いは後に、適宜洗浄処理或いは乾燥処理を施しても良い。洗浄は、活性炭の吸着性能に影響を与えないものであればよく、

通常、脱イオン水、上水等により、数十秒～数時間、好ましくは、10分～1時間程度、適宜加温して行われる。加温条件としては、30～100℃であり、煮沸してもよい。乾燥条件としては、通常、50～200℃、好ましくは 100～150℃程度で、通常、30分から 50時間、好ましくは、1時間～10時間程度である。

【0014】本発明によって得られる成型活性炭は、木屋式圧壊強度が 1kg 以上、好ましくは 1～15kg の範囲である。該圧壊強度は、典型的には、2.5mmφ、長さ 4mm の成型活性炭におけるものとして測定することができる。本発明の成形活性炭は自動車のキャニスター用として好適に使用され、この観点から、3kg 以上であることが好ましい。強度が低すぎると充填時や使用時に粉化し、通気抵抗（圧力損失）が大きくなる。木屋式圧壊強度は、被測定試料を試料台上に載置し、加圧円柱を徐々に下ろして行き、円柱底面で試料を加圧し、加圧重を増加させることによって試料を加圧した際の加圧重と試料の抵抗値を追跡し、試料の圧砕により試料と円柱底面の接触が断たれて抵抗値がゼロとなった時点の加圧重で硬度を表す強度測定手法である。市販の木屋式硬度計により容易に測定することができる。本発明においては、成形活性炭の強度として、2.5mmφ、長さ 4mm の大きさに成型した際の造粒炭の木屋式圧壊強度で 1kg 以上、好ましくは、3kg 以上、15kg 以下である。また本発明の成型活性炭は、ガソリン蒸気吸着時の活性炭温度の上昇防止と吸着炭のページ後の活性炭温度低下の抑制の観点から、比熱（25℃）が 0.4J/K・cc 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5J/K・cc 以上である。比熱が低すぎると吸着及び脱着の効果が無くなる。用いられる個体蓄熱材の比熱から、上限値は通常、0.8J/K・cc 程度である。なお、本発明において、比熱（25℃）は、定法に従って測定すればよいが、例えば、パーキンエルマー社製 DSC7 イントラクーラーにより、基準物質として合成サファイア等を基準物質として用いて測定することができる。

【0015】更に本発明の成型活性炭は、自動車用キャニスターに充填して使用する観点から、平均粒径が 0.5～5mm であることが好ましく、より好ましくは 2～3mm である。また、成形活性炭の長さは、0.5～10mm、好ましくは、3～5mm 程度である。平均粒径が小さすぎると通気抵抗が大きくなり、大きすぎると充填密度が低下し、性能が低下する。以上記載の性能を有することから、本発明の成型活性炭は、充填密度 0.6～0.8g/cc において、後述する DBL 試験によるリーク量（2回目）値で 0.009～0.012g 程度のガソリン等の蒸発燃料の吸着・脱着能力を有し、蒸発燃料捕集装置（キャニスター）の吸着剤として、好適に使用できる。

【0016】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に具体的に説

明するがその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、各種測定方法は下記の通り。

測定方法

<DBL試験>

1. キャニスターにガソリン蒸気を2g破過まで通気後、400倍量パージ
2. 上記操作を10サイクル実施し、11回目の吸着終了後、常温で1日放置（ソーク）
3. 400倍量パージ後、50%ブタンを40g/Hrで2g破過まで通気
4. 車種に合わせた条件でパージ後（300倍量前後）ソークし、以下のダイアナルテスト実施
5. キャニスターをガソリンタンクに直結し、キャニスター出口にリーク測定用のテドラーバッグ設置
6. ガソリン温度を18℃から41℃まで、12時間で昇温し、リーク量測定（1回目リーク量）
7. ガソリン温度を41℃から18℃まで、12時間で降温
8. ガソリン温度を18℃から41℃まで、12時間で昇温し、リーク量測定（2回目リーク量）
9. リーク量は、テドラーバッグ内気体の（濃度）×（体積）より求める

<nブタン吸着法>

（その1）

1. ガラスカラムに活性炭20ml充填し、25℃恒温とする
2. 活性炭カラムにnブタン100%ガスを105.4ml/minで20分間通気し、飽和吸着量を測定する
3. 次に、25℃恒温状態で窒素ガスを200ml/minで20分間通気し、残存吸着量を測定する
4. 有効吸着量を（飽和吸着量）－（残存吸着量）より求める

（その2）

1. ガラスカラムに活性炭20ml充填し、25℃恒温とする
2. 活性炭カラムにnブタン100%ガスを105.4ml/minで15分間通気し、飽和吸着量を測定する
3. 次に、25℃恒温状態で窒素ガスを300ml/minで40分間通気し、残存吸着量を測定する
4. 有効吸着量を（飽和吸着量）－（残存吸着量）より求める

<比熱>パーキンエルマー社製DSC7（イントラクーラー）を用い、基準物質として、合成サファイア（25℃の比熱0.652J・g・℃）を使用し、窒素雰囲気中で、0℃に5分間保持し、10℃/分の昇温速度で50℃迄昇温し、50℃に5分間保持する昇温パターンにより、25℃での比熱を測定した。被測定試料は、試料台の上に、円筒状成型活性炭を数粒横に寝かせて並べた状態で測定した。

<木屋式圧壊強度>木屋式硬度計を用い、長さ3～5mm

の大きさの成形活性炭25粒の強度を測定し、平均値を木屋式強度として算出した。

実施例1

木質系粒状活性炭（比表面積1500m²/g）をサンプルミルを使用して100メッシュパス90%程度に粉碎した。

【0017】この粉末活性炭100重量部とナトリウムベントナイト（比熱0.75J/K・g）63重量部、ホウ酸粉末（100メッシュパス）10重量部、アルミ粉末（100メッシュパス（粒径約75～150μm）、比熱（25℃）0.90J/K・g）108重量部をニーダーで15分間混合した後、水125重量部を添加し、さらに45分間混練した。得られた混練物をディスクペレットを用いて直径2.5mm、長さ4mm程度の円柱型に成型し、タンブラー試験機で60min（50rpm）転動した。

【0018】この成型炭を一旦115℃の熱風乾燥機中で6時間乾燥した。次いで、ロータリーキルンを使用して成型炭を窒素ガス雰囲気下、650℃で1時間焼成した。焼成後の成型炭を、過剰のホウ酸を除去するため、10倍量の脱イオン水で30分間煮沸、脱水後、115℃で6時間乾燥した。焼成後の成型炭の性状と性能を表1に示す。

実施例2

アルミ粉末の代わりにアルミナ粉末（α-アルミナ粉末、粒径50～300μm（平均粒径約150μm）、比熱（25℃）0.77J/K・g）126重量部を用いた以外は実施例1と同一条件にて成型炭を試作した。焼成後の成型炭の性状と性能を表1に示す。

【0019】実施例3

アルミナ粉末（α-アルミナ粉末、粒径50～300μm（平均粒径約150μm、比熱（25℃）0.77J/K・g）108重量部を用いた以外は実施例2と同一条件にて成型炭を試作した。

実施例4

アルミ粉末の代わりに酸化マグネシウム粉末（粒径約50～150μm、比熱（25℃）0.94J/K・g）108重量部を用いた以外は実施例1と同一条件にて成型炭を試作した。焼成後の成型炭の性状と性能を表1に示す。

比較例1

アルミ粉末を添加しない以外は、実施例1と同一条件にて成型炭を試作した。焼成後の成型炭の性状と性能を表1に示す。

比較例2

ナトリウムベントナイト配合量を129重量部、ホウ酸粉末を20重量部とした以外は、実施例1と同一条件にて成型炭を試作した。

【0020】焼成後の成型炭の性状と性能を表1に示す。

比較例 3

ナトリウムベントナイト配合量を 193 重量部、ホウ酸粉末を 38 重量部とした以外は、実施例 1 と同一条件にて成型炭を試作した。焼成後の成型炭の性状と性能を表 1 に示す。

比較例 4

* 市販木質系成型活性炭（直径 2.2 mm：粘土、金属粉、金属酸化物粉及びホウ素化合物は入っていない）の性状と性能を表 1 に示す。

【0021】

【表 1】

表 1

	径 (mm)	充填密度 (g/cc)	木塵式 強度 (kg)	n-ブタン吸着量*1				DBL試験結果 リーク量 (g)		比熱 (J/k ・g)	比熱 (J/k ・cc)
				飽和 (g/dl)	残存 (g/dl)	有効 (g/dl)	脱着率 (%)	1 回目	2 回目		
実施例 1	2.5	0.67	3	10.3	2.8	7.5	73	0.005	0.009	0.73	0.49
実施例 2	2.5	0.77	4	11.1	1.3	9.8	88	0.006	0.012	0.69	0.53
実施例 3	2.5	0.72	4	11.5	1.7	9.8	85	0.006	0.012	0.69	0.50
実施例 4	2.5	0.68	3	10.4	1.5	8.9	86	0.004	0.011	0.74	0.50
比較例 1	2.5	0.51	7	13.0	4.1	8.9	68	0.009	0.016	0.71	0.36
比較例 2	2.5	0.61	10	11.0	3.7	7.3	66	0.012	0.023	—	—
比較例 3	2.5	0.66	13	8.5	3.1	5.4	64	0.016	0.033	—	—
比較例 4	2.2	0.34	3	12.6	3.8	8.8	70	0.007	0.017	—	—

【0022】*1) 実施例 1～4 については、n-ブタン吸着法（その 1）にて、比較例 1～4 については、n-ブタン吸着法（その 2）にて測定した。

【0023】

※【発明の効果】本発明により、適度な強度を有し、より吸着能力および脱離能力の高いキャニスター用に適した活性炭を提供することができる。

※

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 04 B 35/52

C

(72) 発明者 山田 英司
埼玉県川越市下赤坂591 株式会社テネックス内
(72) 発明者 竹田 由孝
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 鈴木 光雄
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山下 博史
東京都千代田区神田須田町二丁目 3 番16号
柏友商事株式会社内
(72) 発明者 松浦 一志
東京都千代田区有楽町一丁目10番 1 号 三菱化学株式会社東京支社内
F ターム（参考） 4G032 AA01 AA21 AA23 AA24 AA29
AA30 AA41 AA43 BA00 GA12
4G066 AA02D AA05B AA16D AA19D
AA20D AA49D AA63C BA09
BA20 BA35 BA38 CA51 DA04
FA03 FA22 FA25 FA34 FA37
GA14